

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C01B 31/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 93/08123 (43) Date de publication internationale: 29 avril 1993 (29.04.93)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP92/02317 (22) Date de dépôt international: 8 octobre 1992 (08.10.92) (30) Données relatives à la priorité: 91/12663 15 octobre 1991 (15.10.91) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 15, quai Anatole-France, F-75700 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : FURDIN, Guy [FR/FR]; 5, rue Paul-Eluard, Dommartin-sous-Amance, F-54770 Bruxières-aux-Chênes (FR). MARECHE, Jean-François [FR/FR]; 10, allée la Papellerie, F-54250 Champigneulles (FR). HEROLD, Albert [FR/FR]; 6, rue E.-Albert, F-54520 Laxou (FR).		(74) Mandataires: SUEUR, Yvette etc. ; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, 78, rue Carnot, F-95240 Corneilles-en-Parisis (FR). (81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: FLAT MICROMETRIC GRAPHITE, THEIR PREPARATION METHOD AND USE (54) Titre: GRAPHITE MICRONIQUE PLAT, PROCEDE POUR SA PREPARATION ET SES APPLICATIONS (57) Abstract <p>Micrometric graphite particles, their preparation method and use are described. This graphite material is characterized in that it essentially consists of single crystal particles with a particle-form factor of 50-1000, which have, when deposited in a layer a few millimetres thick on a plane support, a mosaic structure in which the angular carbon plane misalignment is $\pm 15^\circ$, as determined by X-ray diffraction. The flat micrometric graphite is useful as an electrode material in rechargeable or non-rechargeable batteries.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne des particules microniques de graphite, un procédé pour leur préparation, et leurs applications. Le matériau graphite est caractérisé en ce qu'il est constitué essentiellement de particules monocristallines ayant un facteur de forme compris entre 50 et 1000 et, qui après dépôt sur un support plan, en couche de quelques millimètres d'épaisseur présentent une mosaïcité, déterminée par diffraction des rayons X, de l'ordre de $\pm 15^\circ$ d'angle. Le graphite micronique plat peut être utilisé avantageusement comme matériau d'électrode dans des piles, rechargeables ou non.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	GN	Guinée	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	PL	Pologne
BJ	Bénin	IE	Irlande	PT	Portugal
BR	Brésil	IT	Italie	RO	Roumanie
CA	Canada	JP	Japon	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SK	République slovaque
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CM	Cameroon	LU	Luxembourg	SU	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	MC	Monaco	TD	Tchad
CZ	République tchèque	MG	Madagascar	TG	Togo
DE	Allemagne	ML	Mali	UA	Ukraine
DK	Danemark	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
ES	Espagne			VN	Viet Nam
FI	Finlande				

Graphite micronique plat, procédé pour sa préparation et ses applications.

La présente invention concerne des particules microniques de graphite, un procédé pour leur préparation, et leurs applications.

Différents matériaux carbonés pulvérulents, graphités ou non, sont connus. Ils sont préparés industriellement par des procédés mettant en oeuvre différentes technologies.

Les noirs de carbone sont obtenus par craquage d'hydrocarbures en phase vapeur. Ils se présentent sous la forme de poudre nanométrique dont les particules sont agglomérées ou non. Certains de ces matériaux peuvent être graphités par un traitement thermique ultérieur.

Les graphites naturels sont obtenus après lavage du minerai et purification du graphite.

Les graphites artificiels sont obtenus par un traitement contrôlé de précurseurs (pyrolyse de brai de houille ou de pétrole), suivi d'une graphitisation. Les produits résultants sont ensuite soit broyés à sec dans des broyeurs à boulets, soit broyés en voie humide dans des broyeurs à billes. Chaque produit est repéré par sa granulométrie. On peut ainsi distinguer les grandes paillettes (diamètre compris entre 0,2 et 2 mm), les petites paillettes (diamètre inférieur à 0,35 mm), les particules fines (diamètre inférieur à 112 μm), les particules très fines (diamètre inférieur à 20 μm).

Pour de nombreuses applications du type lubrification, on cherche à respecter la structure en feuillet, c'est-à-dire une structure cristalline ultra-mince. Or les techniques de broyage classiques cassent les grains dans tous les sens.

Un objet de la présente invention est de fournir un matériau graphité sous forme de particules de graphite microniques plates.

L'invention a également pour objet un procédé permettant d'obtenir les particules microniques plates à partir de carbones graphitisables ou partiellement graphités.

Enfin, l'invention a pour objet des applications du dit matériau.

Le matériau graphité selon la présente invention est caractérisé en ce qu'il est constitué essentiellement de
5 particules monocristallines ayant un facteur de forme compris entre 50 et 1000 et qui, après dépôt sur un support plan en couche de quelques millimètres d'épaisseur présentent une mosaïcité, déterminée par diffraction des rayons X, de l'ordre de $\pm 15^\circ$ d'angle.

10 De préférence, le facteur de forme des particules est supérieur à 100.

Le facteur de forme représente le rapport du diamètre Φ des particules à leur épaisseur d.

Le matériau graphité de la présente invention est
15 obtenu par un procédé en deux étapes. Au cours d'une première étape, on prépare un matériau expansé à partir d'un matériau précurseur graphité ou graphitisable. Au cours d'une deuxième étape, le matériau expansé est soumis à un broyage. Le broyage résulte de l'action alternée d'une
20 sonde à ultra-sons et d'un broyeur rotatif à effet de cisaillement et de cavitation. L'alternance de ces deux types de broyage est particulièrement efficace pour fragmenter en cristallites unitaires les particules de graphite expansé prébroyées. En effet, l'association
25 d'ultra sons et du broyeur rotatif permet d'obtenir des particules fines ayant un facteur de forme très élevé, de l'ordre de 100 à 200. La durée du broyage fixe la dimension maximale des particules.

Comme exemple de broyeur rotatif à effet de
30 cisaillement, on peut citer les broyeurs Ultra Turrax, de la Société Janke et Kunkel.

De préférence, le matériau expansé est soumis à un prébroyage qui a pour but essentiel de mouiller le graphite expansé par un liquide approprié. Tout liquide mouillant le
35 graphite peut être utilisé. A titre d'exemple, on peut citer le benzène, le toluène ou le cyclohexane, le benzène et le toluène étant particulièrement efficaces. De préférence, on utilise des mélanges contenant de 1 à 60 g/l

de graphite expansé. Le mélange de graphite expansé et de liquide mouillant est prébroyé, par exemple par une turbine hélicoïdale. Cette phase de prébroyage permet une homogénéisation du mélange et entraîne une fragmentation importante des flocons de graphite expansé.

Un séchage postérieur au broyage, qui a pour but d'éliminer le liquide mouillant, est utile pour empêcher les particules de s'agglomérer. Le liquide mouillant doit être éliminé afin d'éviter tout recomptage des particules de graphite micronique plat. Cette élimination peut être effectuée avantageusement par lyophilisation, de préférence lorsque le benzène ou le cyclohexane est utilisé comme liquide mouillant.

Comme matériau précurseur, on peut utiliser tout matériau graphité ou graphitisable dans lequel un élément peut être intercalé. A titre d'exemple, on peut citer le graphite naturel de Madagascar ou le graphite naturel du Brésil. Le graphite de Madagascar se trouve sous forme de particules quasi monocristallines ayant un diamètre moyen de 0,5 mm et une épaisseur moyenne de quelques dixièmes de mm. Il contient moins de 0,5% de cendres. Le graphite du Brésil se trouve sous forme de particules quasi monocristallines ayant un diamètre moyen de 40 μm et une épaisseur de quelques dizaines de μm à quelques centaines de μm . On peut également citer les cokes de brai graphités ou graphitisables.

Le matériau précurseur peut être expansé par un procédé consistant à intercaler un réactif dans le matériau précurseur, puis à soumettre le composé d'insertion obtenu, éventuellement lavé à l'eau et séché, à une élévation brutale de la température (flash thermique). Le départ rapide de l'intercalat s'accompagne d'une expansion (ou exfoliation) unidimensionnelle irréversible de chaque particule de graphite. Comme réactif, on peut utiliser par exemple les mélanges chlorure ferrique-ammoniac ou l'acide sulfurique. Toutefois, les réactifs ayant une décomposition exothermique, tels que ceux décrits dans la demande de brevet FR 91.97516, sont particulièrement avantageux. Parmi

ces réactifs ayant une décomposition exothermique, on peut citer l'acide perchlorique, utilisé seul ou en mélange avec l'acide nitrique, ou encore le nitrométhane. La densité apparente du graphite expansé ainsi obtenu est très faible
5 (quelques grammes par dm^3 contre 2 kg par dm^3 pour le matériau précurseur). Son aire spécifique est de l'ordre de quelques dizaines de m^2/g , alors qu'elle est de l'ordre de 1 m^2/g pour le matériau précurseur.

La présente invention est décrite plus en détails dans
10 les exemples suivants, donnés à titre illustratif mais non limitatif, et qui concernent la préparation du matériau graphité de la présente invention, à partir de différents matériaux graphités ou graphitisables.

L'histogramme de répartition granulométrique a été
15 établi par comptage et détermination de la taille des particules à l'aide d'un appareil utilisant la diffusion de la lumière, par exemple du type Malvern fabriqué par Instrumat qui met en oeuvre la diffusion d'un rayon laser par les particules mises en suspension dans un liquide
20 porteur. L'histogramme est étalé entre 0 et 100 μm . Il dépend du temps de broyage dans les quatre premières heures et du pouvoir mouillant du liquide utilisé. Il donne la dimension principale des particules.

La morphologie du produit obtenu est déterminée par
25 examen au microscope électronique à balayage. Les particules sont déposées sur un support en laiton préalablement poli. La tension accélératrice du faisceau d'électrons incident est de 21 KV. L'épaisseur des particules est telle que les rayures du support sont
30 visibles par transparence, de même que les nodules du cuivre dans la matrice de laiton. Ce phénomène, lié à l'existence d'électrons rétrodiffusés, met en évidence des particules dont l'épaisseur est inférieure à 0,1 μm . Cet examen au microscope électronique donne des résultats point
35 par point.

L'aire spécifique du graphite micronique plat obtenu a été évaluée en exploitant les isothermes d'adsorption du krypton réalisée à 77 K. L'analyse qualitative des

isothermes montre que le produit est caractérisé par une homogénéité de surface identique à celle rencontrée avec un graphite naturel. L'exploitation quantitative des isothermes permet de déterminer l'aire spécifique du graphite micronique plat. Compte-tenu de la morphologie en feuille des particules de graphite micronique plat, on en déduit le pouvoir couvrant.

La cristallinité du matériau est déterminée par diffraction des électrons. Les particules sont déposées par filtration sur une membrane nucléopore avant d'être récupérées sur une grille d'observation. La faible épaisseur des particules permet de réaliser les conditions de diffraction donnant le maximum de résolution et aboutissant à un cliché de diffraction monopointé comportant les réflexions [hko] du graphite.

L'aptitude au dépôt des particules de graphite micronique plat a été appréciée sur une couche de particules déposées par décantation sur une plaque de béryllium de faible épaisseur. L'enregistrement diffractométrique aux rayons X, réalisé en transmission, montre les réflexions hko, mais également la réflexion 002, dont la présence et l'intensité permettent une bonne appréciation de l'état de désorientation des particules.

EXEMPLE 1

Un graphite naturel, UF4, fourni par Le Carbone Lorraine et présentant un histogramme de répartition granulométrique compatible avec un diamètre moyen de 6,4 μm a été utilisé.

On a mis en contact 1 g de ce matériau avec 4 ml d'un mélange composé d'acide perchlorique commercial à 70% et d'acide nitrique fumant (50/50 volumique) pendant 2 heures. Après réaction, ce milieu hétérogène a été filtré sous vide. Le gâteau récupéré après filtration a été placé dans le fond d'un réacteur préalablement chauffé au rouge. Cette première étape a conduit à l'expansion des particules du matériau de départ. Les particules expansées ont ensuite été soumises à un prébroyage pendant environ 1/4 h à l'aide

d'une turbine hélicoïdale à 2000 t/min. Puis elles ont subi un broyage pendant 3 heures, ledit broyage consistant à alterner des séquences de 10 min de broyage à l'aide d'un broyeur rotatif Ultra-Turrax et des séquences de 5 min d'ultra-sons. Pour cette étape de broyage, les particules étaient mouillées par du cyclohexane.

Le produit obtenu présente un histogramme de répartition compatible avec un diamètre moyen de 6,2 μ . L'observation des particules au microscope électronique à balayage montre un état morphologique très différent de celui du matériau avant broyage. Après traitement, les particules sont transparentes sous l'impact du faisceau d'électrons. Le rapport diamètre/épaisseur a donc largement augmenté après broyage.

15

EXEMPLE 2

Le mode opératoire de l'exemple 1 a été reproduit avec un coke de brai non graphité, obtenu par carbonisation à 1100°C d'un brai de houille. Ce coke de brai non graphité présentait un histogramme compatible avec un diamètre moyen de 50 μ .

20

Le produit obtenu présente un histogramme de répartition compatible avec un diamètre moyen de 28 μ .

25

EXEMPLE 3

Le mode opératoire de l'exemple 1 a été reproduit avec un coke de brai graphité, obtenu par un traitement thermique à 2500°C du coke de brai non graphité utilisé dans l'exemple 2. Ce coke de brai graphité présentait un histogramme compatible avec un diamètre moyen de 50 μ .

30

Le produit obtenu présente un histogramme de répartition compatible avec un diamètre moyen de 12 μ .

Ces résultats montrent que le procédé de la présente invention est efficace pour les cokes, et plus particulièrement pour les cokes graphités donc plus faciles à insérer.

35

EXEMPLE 4

Un composé d'insertion a été préparé à partir de graphite de Madagascar et d'acide sulfurique.

Le composé d'insertion obtenu a été lavé à l'eau et
5 séché à 110°C. Une élévation brutale de la température jusqu'à 1000 °C a provoqué l'expansion du graphite.

Différents mélanges contenant de 1 à 60 g de graphite expansé dans 1 l de benzène ont été soumis à un prébroyage pendant environ 1/4 h à l'aide d'une turbine hélicoidale à
10 2 000 t/min. Ensuite, chaque mélange a été soumis alternativement à une sonde à ultra sons (20KHz) et à un broyeur du type Ultra Turrax (20 000 t/min). Chaque séquence a duré 15 min, dont 5 min d'ultra sons et 10 min d'Ultra Turrax. Le réacteur a été thermostaté afin d'éviter
15 l'évaporation du liquide porteur.

Le benzène a été éliminé par solidification du mélange à 0°C et pompage dynamique des vapeurs avec piégeage de celles-ci à 180°C. Après ce dernier traitement, le graphite micronique plat est obtenu à l'état sec.

20 La distribution de la taille des particules soumises à agitation dans un liquide porteur a été déterminée à l'aide d'un appareil type Malvern. La figure 1 donne l'évolution de la taille des particules en fonction du temps de broyage pour un mélange à 1 g/l de graphite. On note que toutes
25 les particules possèdent un diamètre inférieur à 30 μm .

Les particules obtenues ont une épaisseur inférieure à 0,1 μm , une aire spécifique de l'ordre de 20 m²/g, et par conséquent un pouvoir couvrant de 10m²/g.

Le diagramme de diffraction des électrons du graphite
30 micronique plat obtenu indique une monocristallinité quasi parfaite du matériau.

Une couche de quelques dixièmes de mm d'épaisseur, qui résulte de la superposition de plusieurs milliers de particules élémentaires, est caractérisée par une
35 désorientation des plans carbonés de $\pm 15^\circ$ d'angle. Ce résultat rend compte de l'excellente aptitude du matériau à se déposer à plat.

EXEMPLE 5

Un composé d'insertion a été préparé à partir de graphite du Brésil et d'un mélange acide nitrique - acide perchlorique - eau, selon le mode opératoire décrit dans la
5 demande de brevet FR 91.97516.

Le composé d'insertion obtenu a été lavé à l'eau et séché à 110°C. Une élévation brutale de la température jusqu'à 600°C a provoqué l'expansion du graphite.

Différents mélanges contenant de 1 à 60 g de graphite
10 expansé dans 1 l de benzène ont été soumis à un prébroyage pendant environ 1/4 h à l'aide d'une turbine hélicoïdale à 2 000 t/min. Ensuite, chaque mélange a été soumis alternativement à une sonde à ultra sons (20KHz) et à un broyeur du type Ultra Turrax (2 000 t/min). Chaque séquence
15 a duré 15 min, dont 5 min d'ultra sons et 10 min d'Ultra Turrax.

Le benzène a été éliminé par solidification du mélange à 0°C et pompage dynamique des vapeurs avec piégeage de celles-ci à 180°C. Après ce dernier traitement, le graphite
20 micronique plat est obtenu à l'état sec.

La distribution de la taille des particules soumises à agitation dans un liquide porteur a été déterminée à l'aide d'un appareil type Malvern. Les figures 2 et 3 donnent respectivement l'évolution de la taille des particules en
25 fonction du temps de broyage pour un mélange à 1 g/l et à 10 g/l de graphite. On note que toutes les particules possèdent un diamètre inférieur à 30 μm et que 33% des particules ont un diamètre compris entre 4 et 14 μm .

La figure 4a et la figure 4b représentent
30 respectivement l'histogramme de répartition granulométrique du produit obtenu à partir d'un mélange à 10 g/l broyé pendant 5 h et pendant 11 h.

Les particules obtenues ont une épaisseur inférieure à 0,05 μm et une aire spécifique de l'ordre de 40 m²/g, et
35 par conséquent un pouvoir couvrant de 20m²/g.

Le diagramme de diffraction des électrons du graphite micronique plat obtenu indique une monocristallinité quasi parfaite du matériau.

Le graphite micronique plat GMP de la présente invention peut être utilisé avantageusement comme matériau d'électrode dans des piles, rechargeables ou non. Pour cette application, le graphite micronique plat est utilisé sous forme d'un mélange avec MnO_2 ou avec tout autre matériau dont les propriétés électrochimiques et/ou morphologiques sont analogues à celles de MnO_2 , par exemple V_2O_5 . En effet, un phénomène de percolation se produit dans les mélanges GMP- MnO_2 , même pour des teneurs en GMP de l'ordre de 1%. L'exemple 6 suivant illustre cette propriété.

EXEMPLE 6

Un mélange de GMP et de MnO_2 est homogénéisé après avoir été mouillé par du cyclohexane. L'homogénéisation est effectuée à l'aide d'une sonde à ultra-sons avec une puissance de 500 watts dans un volume de 100 cm^3 avec une fréquence de 20 KHz, pendant 10 min. Le cyclohexane est ensuite extrait du mélange par lyophilisation. La poudre récupérée est pastillée sous une pression de 1000 kg/cm^2 . La mesure de la conductivité électrique est réalisée sur la pastille obtenue par la méthode de Van Der Pauw. Suivant cette méthode, on réalise sur la pastille mentionnée ci-dessus, des contacts à la laque d'argent aussi fins que possible aux quatre sommets A, B, C et D d'un rectangle. Dans un premier temps, on fait circuler un courant faible, de l'ordre du μA , voire du nA , de A vers B, en notant la valeur de la tension apparaissant entre C et D pour différentes intensités du courant. La courbe représentant la tension en fonction de l'intensité du courant est une droite ayant une pente R_1 . Ensuite, on répète l'opération en faisant passer un courant de D vers A et on note la tension apparaissant entre les points B et C. La droite représentant la variation de la tension entre B et C en fonction de l'intensité du courant a une pente R_2 . La résistivité ρ de la couche formée par la pastille est donnée par la formule suivante

$$\rho = \frac{\pi}{2 \ln 2} (R_1 + R_2) f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$$

dans laquelle e représente l'épaisseur de la couche, R_1 et R_2 les résistances obtenues par les mesures de tension et de courant et $f(R_1/R_2)$ représente la fonction de Van Der Pauw qui est tabulée.

- 5 Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau suivant.

TABLEAU

% volumique de GMP	Epaisseur de la pastille (en cm)	Résistivité (Ωcm)
10	0,67	0,022
6	1,35	0,064
3	1,65	0,280
1	0,48	4,47

- 10 Ces résultats montrent que le phénomène de percolation est atteint dans ces milieux biphasiques avec une teneur en GMP aussi faible que 1%.

Dans les piles classiques, des particules de noir thermique graphité sont sphéroïdes et le seuil de percolation n'est obtenu qu'avec des pourcentages de noir voisins de 30%.

- 15 L'ensemble des propriétés des particules de graphite micronique plat de la présente invention permettent leur utilisation pour de nombreuses applications. Ainsi, les particules de la présente invention peuvent être utilisées en tribologie classique. Elles peuvent également être
 20 utilisées sous forme de composé d'insertion avec un élément inséré approprié pour des applications de tribologie sous vide ou à température élevée. Elles peuvent en outre être utilisées telles quelles, mélangées à du brai, pour favoriser la graphitisation du brai par un traitement
 25 thermique.

REVENDEICATIONS

1. Matériau graphité caractérisé en ce qu'il est constitué essentiellement de particules monocristallines
5 ayant un facteur de forme compris entre 50 et 1000 et présentant, après dépôt en couche de quelques millimètres d'épaisseur sur un support plan, une mosaïcité déterminée par diffraction des rayons X, de l'ordre de $\pm 15^\circ$ d'angle.

2. Matériau graphité selon la revendication 1,
10 caractérisé en ce que le facteur de forme est supérieur à 100.

3. Procédé d'élaboration d'un matériau graphité selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à préparer un graphite
15 expansé à partir d'un matériau précurseur graphité ou graphitisable, puis à broyer le graphite expansé obtenu, ledit broyage étant réalisé par l'action alternée d'une sonde à ultra sons et d'un broyeur rotatif à effet de cisaillement.

20 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le matériau précurseur est expansé en insérant un intercalat dans ledit matériau, puis en soumettant le composé d'insertion obtenu à une brutale élévation de température.

25 5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le graphite expansé est prébroyé dans un liquide mouillant.

6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le liquide mouillant est éliminé après broyage.

30 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le liquide mouillant est éliminé par lyophilisation.

8. Application du matériau graphité selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, à la préparation de matériaux d'électrode.

35 9. Application du matériau graphité selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, à la graphitisation du brai.

FIG.1

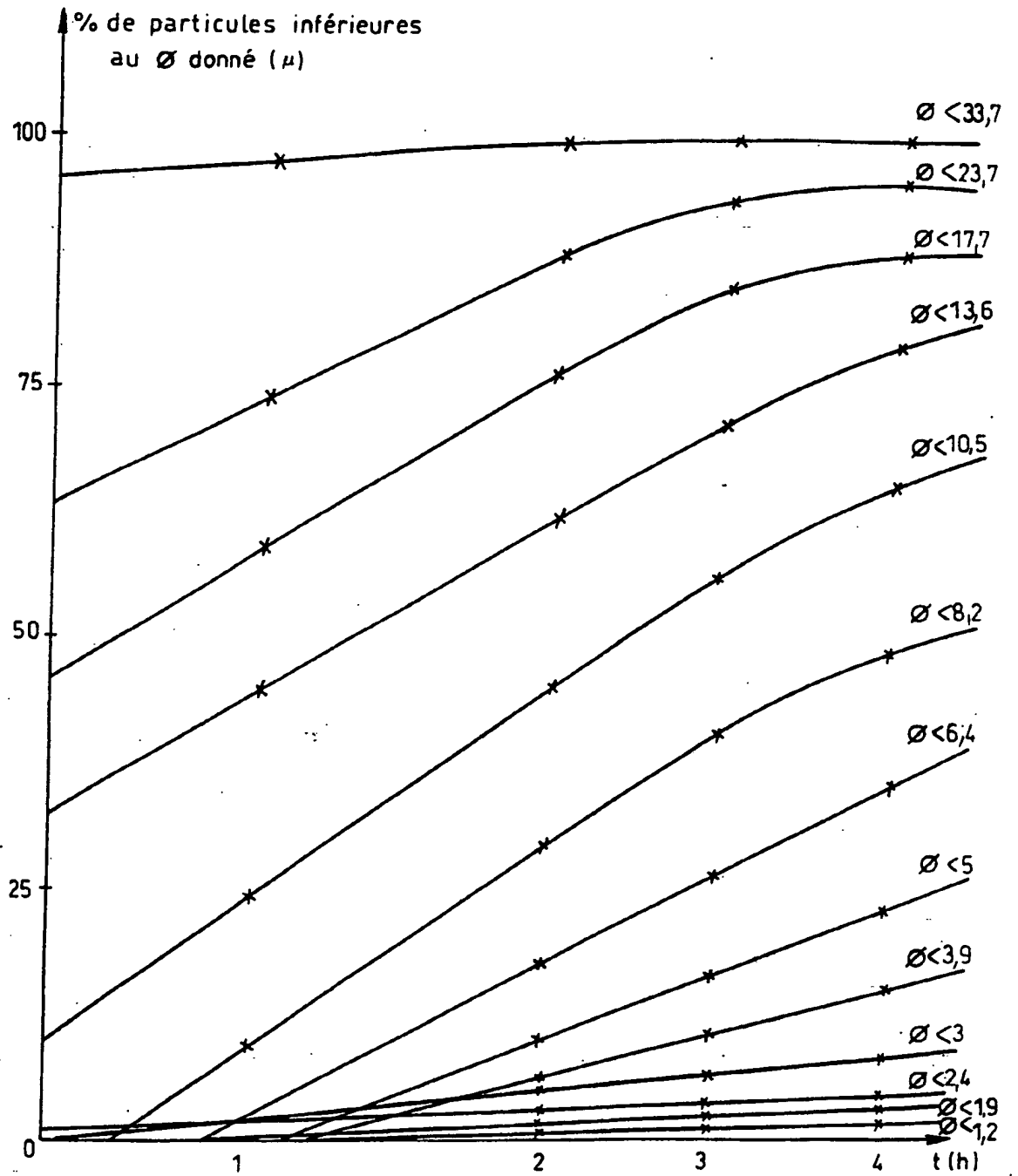


FIG.2

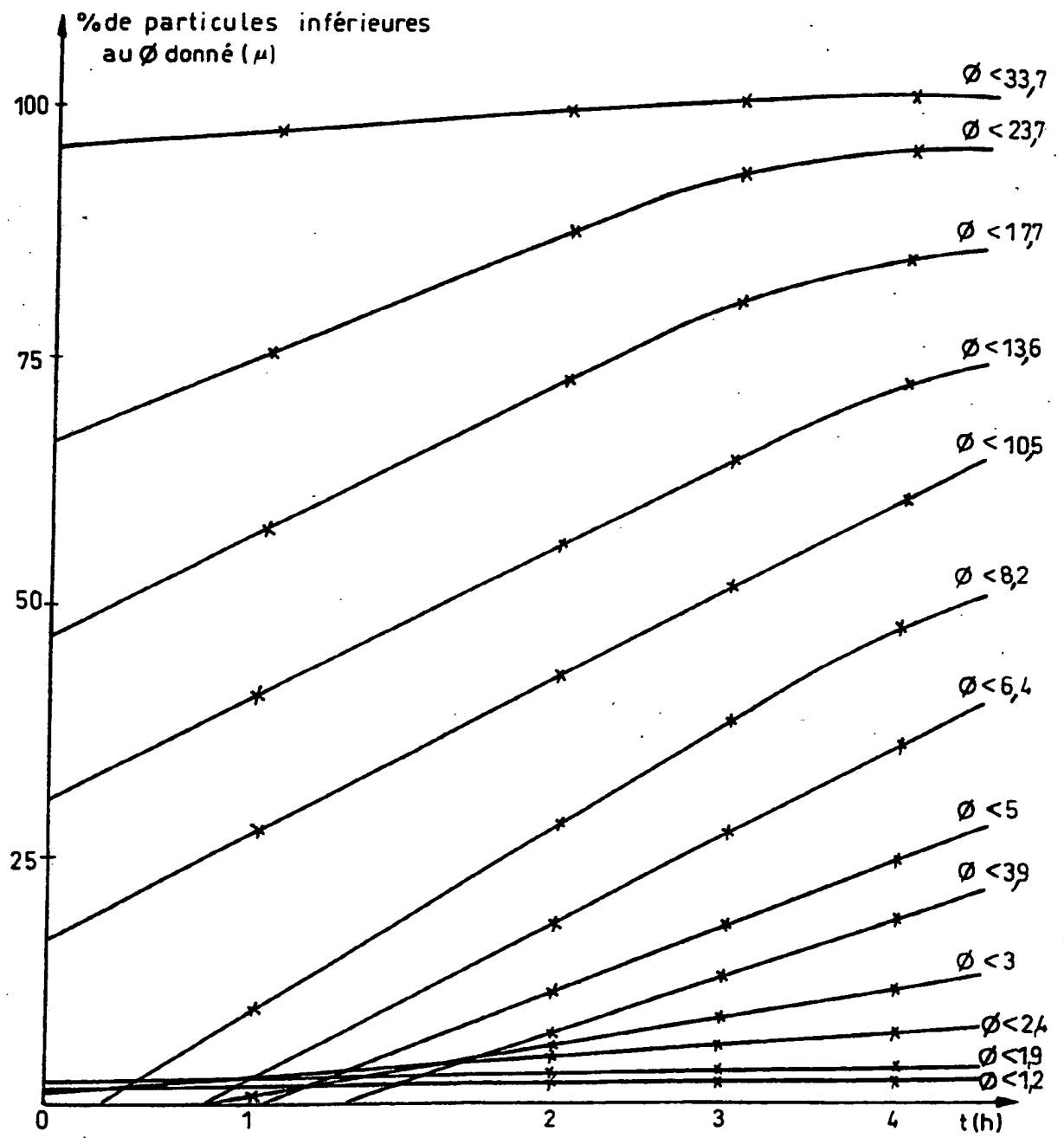
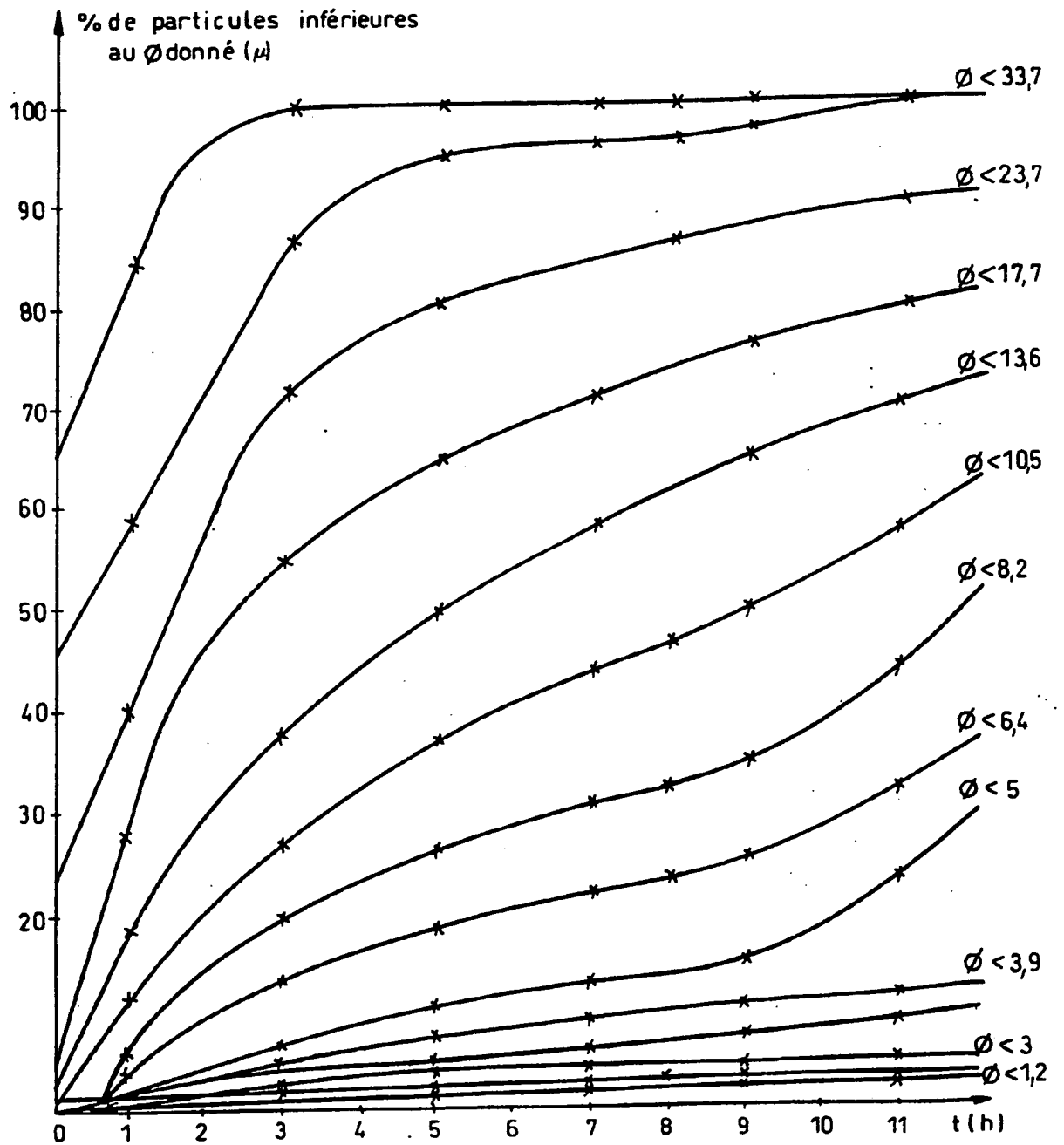
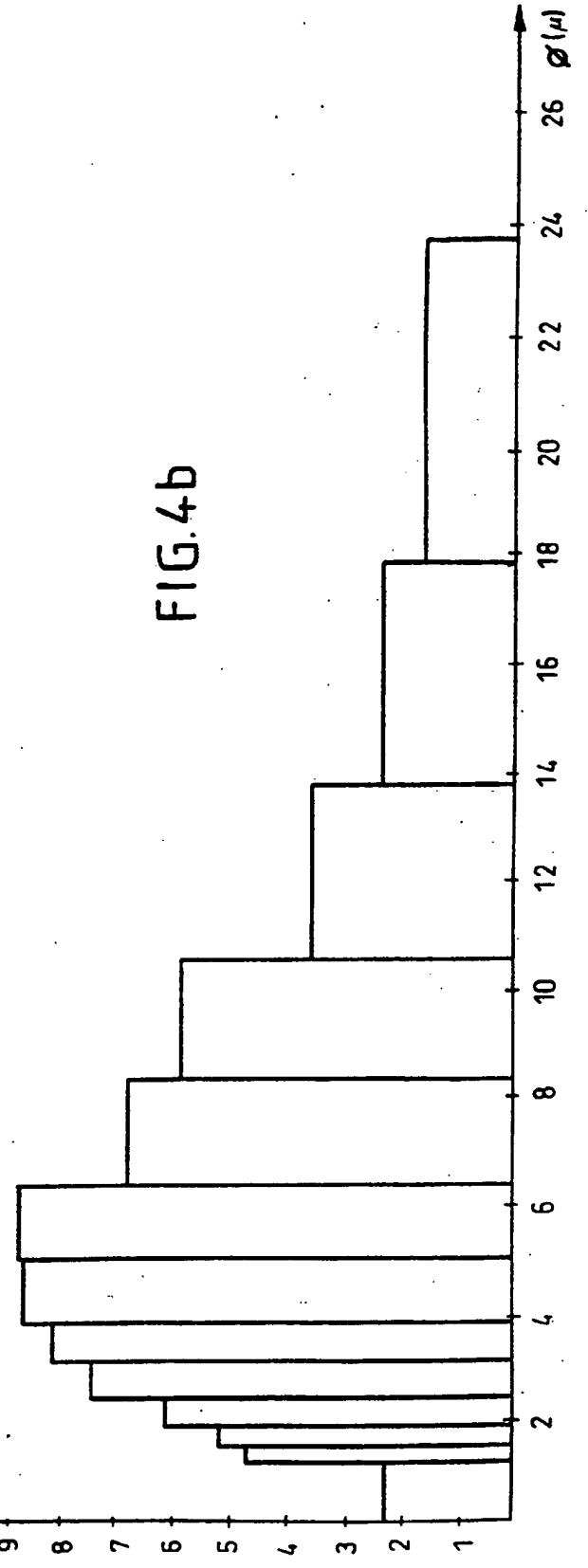
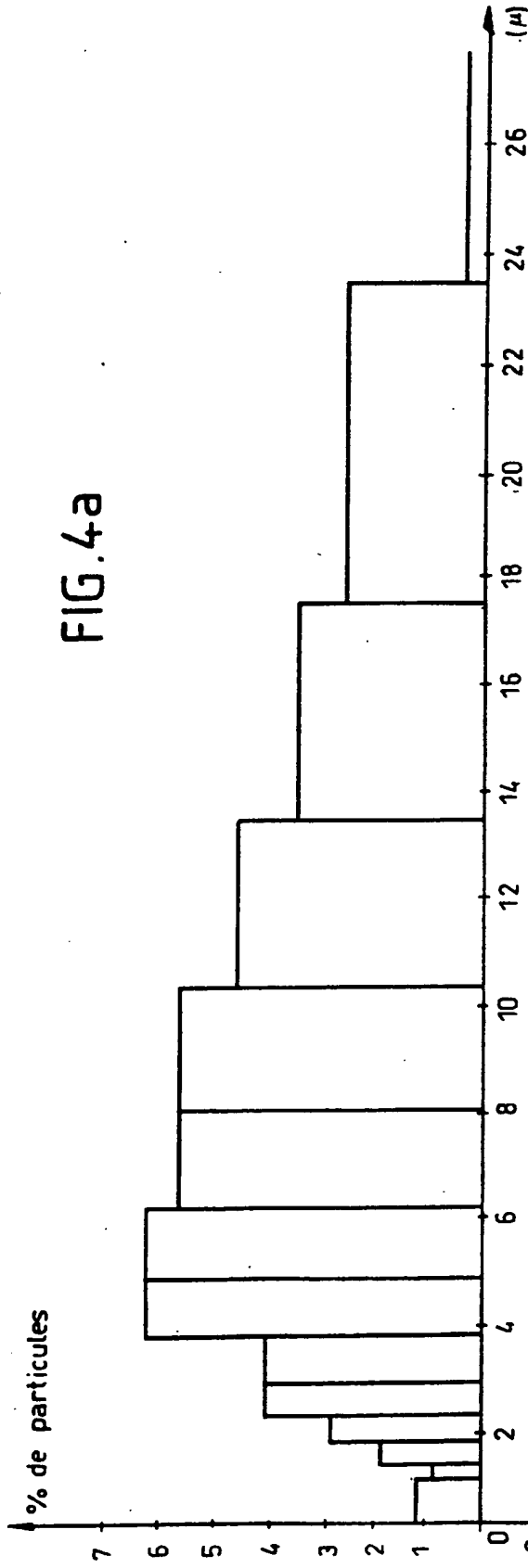


FIG.3





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C01B31/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 12 19 March 1984, Columbus, Ohio, US; abstract no. 91812p, CLARKE ET AL "A new adsorption substrate: Single crystal exfoliated graphite" page 384 ; & J. Appl. Phys. 1984, vol. 55, no. 4, pages 1231-3	1
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 314 (C-380)(2370) 24 October 1986 & JP,A,61 127 612 (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL) 14 June 1986 --- -/--	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"T" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December 1992 (22.12.92)

Date of mailing of the international search report

20 January 1993 (20.01.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/02317

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 410 (C-540)(3257) 28 October 1988 & JP,A,63 147 810 (HITACHI CHEM CO LTD) 20 June 1988	3
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 406 (C-754)(4349) 4 September 1990 & JP,A,2 153 810 (MITSUI MINING CO LTD) 13 June 1990	3
A	----- DE,A, 3 505 656 (SIGRI GMBH) 28 August 1986 see claim 1 -----	3

EP 9202317
SA 65874

22/12/92

EPO FORM 10479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ? Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB <div style="text-align: center; font-weight: bold;">CIB 5 C01B31/04</div>											
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE <div style="text-align: center; font-size: small;">Documentation minimale consultée⁹</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 30%;">Système de classification</th> <th style="width: 70%;">Symboles de classification</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; font-weight: bold;">CIB 5</td> <td style="text-align: center; font-weight: bold;">C01B</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; font-size: small;">Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté⁹</div>			Système de classification	Symboles de classification	CIB 5	C01B					
Système de classification	Symboles de classification										
CIB 5	C01B										
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS¹⁰ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Catégorie⁹</th> <th style="width: 70%;">Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire,¹¹ des passages pertinents¹²</th> <th style="width: 20%;">No. des revendications visées¹⁴</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td> CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 12, 19 Mars 1984, Columbus, Ohio, US; abstract no. 91812p, CLARKE ET AL 'A new adsorption substrate: Single crystal exfoliated graphite' page 384 ; & J. Appl. Phys. 1984 ,vol. 55 , no. 4 ,pages 1231-3 <div style="text-align: center;">----</div> </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">A</td> <td> PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 314 (C-380)(2370) 24 Octobre 1986 & JP,A,61 127 612 (AGENCY OF IND. SCIENCE & TECHNOL) 14 Juin 1986 <div style="text-align: center;">----</div> <div style="text-align: right;">-/--</div> </td> <td style="text-align: center; vertical-align: top;">1-3</td> </tr> </tbody> </table> <div style="font-size: small; margin-top: 10px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>⁹ Catégories spéciales de documents cités¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"A" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> </div>			Catégorie ⁹	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹¹ des passages pertinents ¹²	No. des revendications visées ¹⁴	A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 12, 19 Mars 1984, Columbus, Ohio, US; abstract no. 91812p, CLARKE ET AL 'A new adsorption substrate: Single crystal exfoliated graphite' page 384 ; & J. Appl. Phys. 1984 ,vol. 55 , no. 4 ,pages 1231-3 <div style="text-align: center;">----</div>	1	A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 314 (C-380)(2370) 24 Octobre 1986 & JP,A,61 127 612 (AGENCY OF IND. SCIENCE & TECHNOL) 14 Juin 1986 <div style="text-align: center;">----</div> <div style="text-align: right;">-/--</div>	1-3
Catégorie ⁹	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹¹ des passages pertinents ¹²	No. des revendications visées ¹⁴									
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 100, no. 12, 19 Mars 1984, Columbus, Ohio, US; abstract no. 91812p, CLARKE ET AL 'A new adsorption substrate: Single crystal exfoliated graphite' page 384 ; & J. Appl. Phys. 1984 ,vol. 55 , no. 4 ,pages 1231-3 <div style="text-align: center;">----</div>	1									
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 314 (C-380)(2370) 24 Octobre 1986 & JP,A,61 127 612 (AGENCY OF IND. SCIENCE & TECHNOL) 14 Juin 1986 <div style="text-align: center;">----</div> <div style="text-align: right;">-/--</div>	1-3									
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; text-align: center;"> Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="font-weight: bold; font-size: 1.2em;">22 DECEMBRE 1992</div> </td> <td style="width: 50%; text-align: center;"> Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="font-weight: bold; font-size: 1.2em;">20. 01. 93</div> </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"> Administration chargée de la recherche internationale <div style="font-weight: bold;">OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</div> </td> <td style="text-align: center;"> Signature du fonctionnaire autorisé <div style="font-weight: bold;">CLEMENT J-P.</div> </td> </tr> </table>			Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="font-weight: bold; font-size: 1.2em;">22 DECEMBRE 1992</div>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="font-weight: bold; font-size: 1.2em;">20. 01. 93</div>	Administration chargée de la recherche internationale <div style="font-weight: bold;">OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</div>	Signature du fonctionnaire autorisé <div style="font-weight: bold;">CLEMENT J-P.</div>					
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="font-weight: bold; font-size: 1.2em;">22 DECEMBRE 1992</div>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="font-weight: bold; font-size: 1.2em;">20. 01. 93</div>										
Administration chargée de la recherche internationale <div style="font-weight: bold;">OFFICE EUROPEEN DES BREVETS</div>	Signature du fonctionnaire autorisé <div style="font-weight: bold;">CLEMENT J-P.</div>										

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS¹⁶

(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUEES SUR LA
DEUXIEME FEUILLE)

Catégorie *	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 12, no. 410 (C-540)(3257) 28 Octobre 1988 & JP,A,63 147 810 (HITACHI CHEM CO LTD) 20 Juin 1988	3
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 406 (C-754)(4349) 4 Septembre 1990 & JP,A,2 153 810 (MITSUI MINING CO LTD) 13. Juin 1990	3
A	DE,A,3 505 656 (SIGRI GMBH) 28 Août 1986 voir revendication 1	3

EP 9202317
SA 65874

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

EPO FORM P0473

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE-A-3505656	28-08-86	Aucun	

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82